

(21) N° d'enregistrement national :

(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

70.41023

⑯ BREVET D'INVENTION

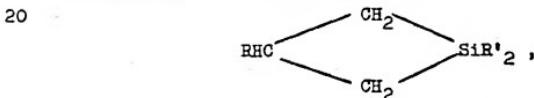
PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

- ⑯ Date de dépôt..... 16 novembre 1970, à 16 h 23 mn.
Date de la décision de délivrance..... 9 août 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. - «Listes» n. 35 du 3-9-1971.
- ⑯ Classification internationale (Int. Cl.).. C 07 d 103/00.
- ⑯ Déposant : Société dite : MIDLAND SILICONES LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.
- ⑯ Titulaire : *Idem* (71)
- ⑯ Mandataire : Harlé & Léchopiez.
- ⑯ Nouveaux silacyclobutanes.
- ⑯ Invention de :
- ⑯ Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 17 novembre 1969, n. 56.161/1969 au nom de la demanderesse.

La présente invention concerne d nouveaux composés organosiliciques.

On connaît des silacyclobutanes dans lesquels les substituants organiques liés à l'atome de silicium sont des radicaux hydrocarbonés monovalents ou des radicaux hydrocarbonés halogénés. On sait aussi que lesdits silacyclobutanes peuvent être transformés en polymères organosiliciques dans lesquels les atomes de silicium de la chaîne polymère principale sont reliés par des radicaux propylène, la formation de tels polymères faisant intervenir l'ouverture de la structure cyclique silacyclobutane. La présente invention concerne la production de nouveaux silacyclobutanes que l'on peut utiliser comme intermédiaires pour la préparation de nouveaux polymères organosiliciques contenant des structures cycliques silacyclobutane. De tels polymères sont particulièrement intéressants du fait que la présence des structures silacyclobutane confère au polymère une aptitude potentielle à la réticulation.

Selon la présente invention, on produit des composés organosiliciques qui ont la formule générale



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant moins de 7 atomes de carbone et R' représente un radical alcoxy ayant moins de 5 atomes de carbone ou un radical de formule $-\text{NR}''_2$, dans laquelle chaque R'' est un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle.

Dans la formule générale, R représente, par exemple, les radicaux méthyle, éthyle, n-butyle ou n-pentyle. Le radical R' peut être, par exemple, le radical méthoxy, éthoxy ou isopropoxy ou le radical amino $-\text{NR}''_2$, dans lequel chaque R'' est de l'hydrogène ou un radical alcoyle. Des exemples de tels radicaux amino sont les radicaux $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{nC}_4\text{H}_9)_2$ et $-\text{NH}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})$. Les composés silacyclobutanes particulièrement intéressants comme produits intermédiaires pour la préparation de polymères organosiliciques sont ceux dans lesquels R' représente un radical alcoxy, les composés méthoxylés et éthoxylés étant les plus avantageux.

40 Les composés de la présente invention dans lesquels R' re-

présent le radical alcoxy peut être préparés par un procédé mentionné plus haut (1) la réaction du magnésium sur le composé $X_3SiCH_2CHRCH_2Y$, dans lequel X et Y représentent chacun un atome de chlore ou de bromé et peuvent être identiques ou différents, X et Y étant de préférence du chloré, R étant tel qu' précédemment défini, dans des conditions dans lesquelles MgXY est produit comme sous-produit, suivie par (2) l'alcoxylation des atomes de brome ou de chlore liés au silicium dans le produit.

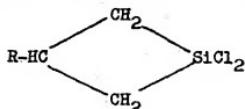
Pour conserver la structure cyclique silacyclobutane, on réalise avantagieusement le procédé en l'absence de substances, qui sont en général des produits acides ou basiques, pouvant attaquer la structure cyclique et en provoquer l'ouverture. La transformation des atomes d'halogène liés au silicium en radicaux alcoxy (alcoxylation), par réaction du silacyclobutane halogéné avec un alcool, a pour effet la présence d'un acide halogénhydrique dans le mélange réactionnel. Il est par conséquent préférable d'éviter une telle voie d'accès pour obtenir le silacyclobutane alcoxyisé. On a toutefois trouvé que l'on peut préparer les composés organosiliciques contenant un radical alcoxy de la présente invention par un nouveau procédé faisant intervenir la réaction du silacyclobutane halogéné correspondant avec un orthoformiate d'alcoyle.

La présente invention comprend par conséquent un procédé de préparation des silacyclobutananes alcoxyrés selon l'invention précédé qui comporte (a) la réaction de (i) du magnésium avec (ii) un composé organosilicique de formule $X_3Si(CH_2CHRCH_2)_2Y$, avec formation d'un silacyclobutane halogéné et élimination de MgXY comme produit secondaire, et (b) la mise en contact du silacyclobutane halogéné produit en (a) avec un orthoformiate d'alcoyle HCR'_3 , dans lequel, dans la formule générale, R' représente un radical alcoxy contenant moins de 5 atomes de carbone et R, X et Y sont tels que définis précédemment.

On peut préparer les composés de la présente invention dans lesquels R' représente le radical $-NR''_2$ par réaction du produit obtenu selon l'étape (a), dans le procédé décrit ci-dessus, avec un composé de formule générale HNR''_2 , dans laquelle R'' est tel que précédemment défini. Des exemples de tels composés sont l'ammoniaque, la méthylamine, la diméthylamine, la diéthylamine et l'octadécyamine. Ce procédé de préparation du composé amino est également compris dans le cadre de la présente invention.

On effectue avantagereusement l'étape (a) du procédé en présence d'un ou de plusieurs solvants organiques, en particulier des éthers, par exemple l'éther diéthylique, le tétrahydrofurane, le dioxane, et des mélanges de ces produits avec par exemple du benzène, du toluène et du xylène. On peut accélérer les réactions par chauffage et/ou par activation du magnésium par contact avec de l'iode. La préparation du silacyclobutane alcoxylé ou aminé désiré peut ensuite être réalisée par mise en contact du produit de l'étape (a), par exemple le composé

10



15 avec l'orthoformate d'alcoyle, ou avec le composé amino, approprié. La transformation du silacyclobutane halogéné en dérivé amino est de préférence effectuée en présence d'un accepteur pour l'acide halogénhydrique sous-produit, par exemple en présence de triéthylamine ou de pyridine. Eventuellement, on peut chauffer 20 pour augmenter la vitesse de réaction. Cependant, il n'est pas normalement nécessaire de chauffer car le remplacement des atomes de chlore liés au silicium par des groupes alcoxy ou des groupes amino se produit facilement aux températures ordinaires.

On peut faire réagir les composés de la présente invention 25 avec des produits organo-siliciques renfermant des groupes SiOH et ils sont par conséquent utiles comme agents de réticulation pour des polymères organosiliciques. Ils sont également utiles comme produits intermédiaires dans la préparation de résines organosiliciques, de composés contenant des structures silacyclobutane 30 et comme colles de verre.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE I

Du magnésium (19,5 grammes), qui a été activé par mise en contact avec de la vapeur d'iode, a été ajouté graduellement pendant 8 heures à une solution de gamma-chloropropyltrichlorosilane (106 grammes) dans de l'éther diéthylique (500 ml). On a chauffé ensuite le mélange à reflux pendant encore 24 heures, on l'a filtré et fractionné (par distillation) le filtrat pour obtenir du dichloro-1,1-silacyclobutane-1. On a ajouté goutte à goutte à 40 ce produit (20 grammes) de l'orthoformate de méthyle (32 grammes)

et on a agité le mélange pendant une nuit à la température ambiante. Le fractionnement du mélange réactionnel a conduit au diméthoxy-1,1-silacylobutane-1 (14,5 grammes) qui bout entre 126 et 128°C.

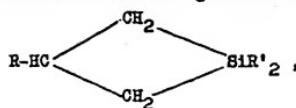
5 EXEMPLE 2

On a ajouté goutte à goutte du dichloro-1,1-silacylobutane-1 (7,0 grammes) à une solution de diméthylamine (4,5 grammes) et de triéthylamine (10,1 grammes) dans l'éther (30 ml), à - 10°C. Le mélange a ensuite été filtré et distillé pour donner du bis(10 diméthylamino)-1,1-silacylobutane-1 (6,8 grammes, 87% de rendement) sous forme d'un liquide incolore (point d'ébullition : 90°C sous 80 mm de mercure). Le spectre de résonance magnétique nucléaire et le spectre infra-rouge sont en accord avec la structure du produit.

REVENDICATIONS

1. Silacyclobutanes de formule général :

5



caractérisés en ce que, dans la formule générale, R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle ayant moins de 7 atomes de carbone, et R' représente un radical alcoxy ayant moins de 5 atomes de carbone ou le radical - NR''₂, dans lequel chaque R'' représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle.

2. Silacyclobutanes selon la revendication 1, caractérisés en ce que R' représente un radical méthoxy ou un radical éthoxy.

3. Procédé pour l'obtention d'un silacyclobutane dans lequel on fait réagir (i) du magnésium avec (ii) un composé organosilicique de formule générale X₃Si CH₂CHR CH₂ Y, caractérisé en ce que, dans la formule générale, X et Y représentent chacun un atome de chlore ou de brome et R est tel que défini dans la revendication 1, et que l'on fait ensuite réagir le produit de réaction avec un orthoformiate d'alcoyle HCR'₃ ou avec une amine HNR''₂, dans lesquels R' et R'' sont tels que définis dans la revendication 1.